

온 문 수 *

한국전기연구소

신 대 승

한국전기연구소

1. 서 론

고분자 전기재료의 전기전도, 절연파괴, 열화 기구에 대해서는 지금까지 많은 연구가 있었고 고전계에서의 전도는 전자성 전도가 지배적임이 점차 밝혀지고 있다. 이 전자성 전기전도기구를 해명하는데 광전도의 실험이 유효한 수단으로써 사용되었다. 그러나 지금까지 고분자 절연재료에 있어서 광전도의 연구는 주로 적외선에서 자외선 영역에 걸쳐 행해졌다.⁽¹⁾ 이 영역에서의 광 조사에 의한 캐리어 생성은 금지대가 넓은 고분자 절연체에 있어서는 진성 캐리어의 생성이 기대되지 않고 외인성 캐리어가 주이다. 그러나 최근 절연성 고분자의 금지대에 상당하는 진공자외선 영역에서의 광전도 실험의 결과가 보고되어,⁽²⁾ 이 실험방법이 에너지 band 구조와 전기전도기구해명에 아주 좋은 방법으로 평가되고 있다.⁽³⁾ 본 실험에서는 분자구조가 다른 몇가지 고분자를 선택하여 진공자외선 영역에서의 광전도 실험을 통하여 전기전도기구를 검토하여 그 결과에 대해서 보고하고자 한다.

2. 본 론

(1) 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치의 개략도를 그림 1에 표시하였다. 광원으로서 300W 수소 방전관을 사용하였다. 수소를 2-3Torr의 기압으로 흘리면서 glow 방전시켜, 이때 발생하는 광을 회절격자에 의해 분광시켜 (진공 분광기 VUV-1D JASCO), 이 중 3500 Å-1700 Å의 연속 스펙트럼과 1700 Å-1100 Å의 선스펙트럼을 이용하였다.

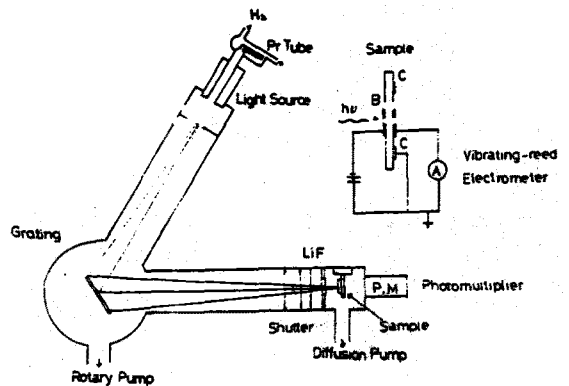


Fig. 1. Experimental setup for photoconduction measurements in vacuum-ultraviolet region.

시료실을 고진공으로 하기 위해 분광실과 시료실을 LiF창으로 분리시켰다. 광의 On-off는 LiF창의 앞에 부착된 Shutter의 개폐에 의했다. 광전류는 진동용량형미소전류계(TR84-M)를 사용하였다. 각각의 Spectra에 대응하는 광량의 측정은 LiF창을 통과한 광을 실질산소대에 조사시켜 그때 발생하는 4400Å의 형광을 광전자증배관으로 증폭하여 그 출력을 측정해서 각 파장에 대한 광량을 출력비로 구했다.

(2) 시편제작

본 실험에서는 실제 사용되어지고 있는 재료의 전기적 성질을 조사할 목적으로 상용의 Polyethylene (LDPE, HDPE). Polytetrafluoroethylene, Polymethylpentene 필름을 이용하였다.

시료는 ethanol에 넣어서 약 5분간 초음파 세척한후 시료의 양면에 금전극을 진공증착에 의해서 붙였다. 이때 진공자외선 조사측은 진공자외선이 투과할수 있는 두께로(투과율 약 50%) 하였다.

(3) 실험결과 및 고찰

직류전압을 인가하여 암전류가 거의 일정할때 광을 조사하였다. 이때 광전류 응답파형은 물질마다 다르므로 포화치의 값을 광전류 값으로 하였다. 광전류(I_p)의 조사광 파장 의존성을 측정하여 $(I_p E/I_0)^{\frac{1}{2}}$ 과 조사광 에너지 E와의 관계를 그림 2에 나타내었다.

고에너지 영역의 직선관계를 외삽하여 광전류의 threshold 값을 8.6eV로 평가하였다. 이 값은 전극의 물질, 전계, 조사광의 강도에 무관

하므로 금지대에 대응한다고 생각하여 Eg 값을 8.6eV로 평가하였다.

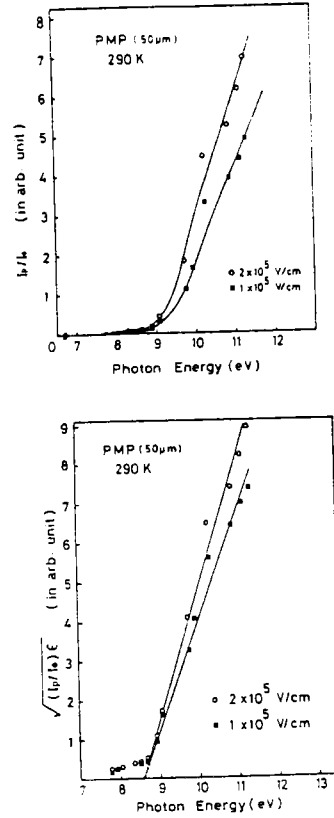


Fig. 2. Photoconduction spectra in PMP

진성carrier 생성에 충분한 에너지인 10.2 eV의 진공자외선을 조사하였을때 광전류의 인가 전압 의존성 및 인가전압의 극성의존성을 조사하여 그림 3에 나타내었다. 광조사면을 정전압으로 bias한 경우 인가전압이 증가함에 따라 광전류는 급격히 증가하여 고전계 영역에서는 포화의 경향을 나타내었다.

진공자외선을 조사한 경우 시료의 표면근방에 생성된 정공-전자의 대부분은 모이온과 결합해 버리고(초기 재결합) Carrier로 되지 않는다. 전압을 인가한 경우 모이온이 만드는 Potential을 이탈할 확률이 Onsager이론 또는 Poole-

-Frenkel 효과에 의해서 증가한다.
따라서 전계의 증가에 따라 Carrier의 생성율이 증가하여 광전류가 증가한다. 그러나 PTFE에서 관측된 고전계에서의 광전류의 포화는 Onsager 이론과 반대이다.
일반적으로, 고전계하에서의 광전류의 포화현상은 생성된 전자정공이 전부해리하여 Carrier가 된 경우와, Carrier의 이동이 공간전하의 영향 등에 의해서 제한되는 경우 등의 원인이 생각되어진다. 전자의 대해서는 본 실험에서와 같이 0.5MV/Cm이하의 전계영역에서 포화가 일어나기가 어렵고 고전계 영역에서의 포화는 후자의 경우에 해당한다고 생각된다.

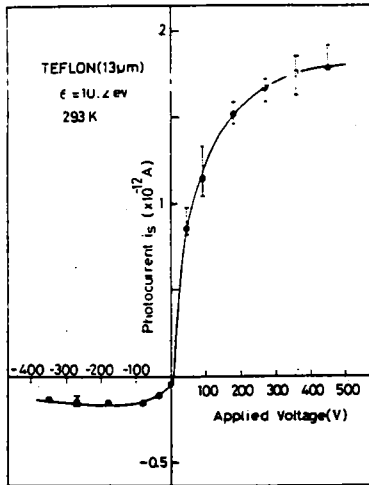


Fig. 3.

Dependence of photocurrent in PTFE on applied field.
같은 방법으로 폴리3불화 염화에틸렌 (PTCFE), Polymethylpentene (PMP)의 인가전압의 의존성 및 인가전압 극성의존성을 조사하였다. 그림 4에 PMP의 광전류 전압의존성 및 극성의존성의 결과를 나타내었다.
어느온도에서나 인가전압 극성효과가 있고, 정전압으로 bias한 경우 293K일때 포화의

현상이 있으나, 355K에서는 저전계 영역에서는 포화의 경향이 있으나 고전계영역에서는 급격한 증가를 보였다. 이 시료를 열처리하여 인가전압 및 극성의존성을 조사한 결과 정전압인가시 인가전압 증가에 따라 비직선적 증가를 나타내었으나 극성의존성의 변화는 없었다.

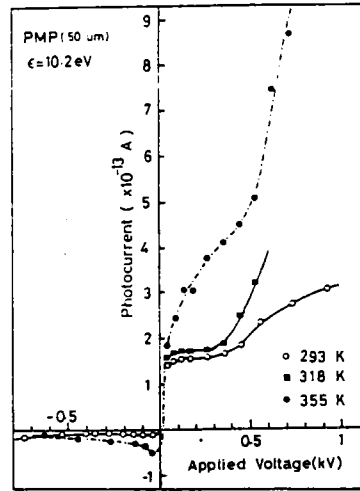


Fig. 4 Dependence of photocurrent in PMP on applied voltage at various temperatures.

열처리에 의한 인가전압 의존성의 변화원인으로서는 열처리에 의해 1) 시료의 결정화도의 변화, 2) 재료내의 잔류가스의 제거, 3) 공간전하 축적 기구의 변화 등이 예상되나, PMP의 경우 3)의 원인이 지배적으로 생각된다.

PMP의 광전류응답의 시간특성은 그림 5에서 표시한바와 같이 광조사와 동시에 광전류 Peak 치가 나타나고, 시간경과와 함께 감소하다 다시 광전류의 Peak가 나타난다. 이 두번째의 Peak는 공간전하에 의하여 나타남을 알았다.

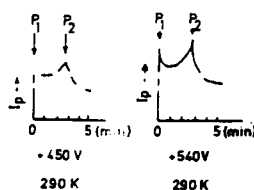


Fig. 5 Schematic explanation of appearance of second peak

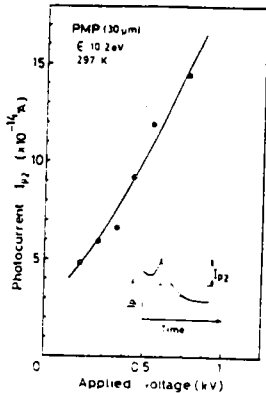


Fig. 6 Dependence of magnitude of second peak on applied voltage.

PMP에 있어서 축적된 공간전하량의 1) 전압인가시간, 2) 전압인가시의 광조사시간, 3)인가전압, 4) 회로단락시간, 5) 외부회로 단락시의 광조사시간을 변수로 하여 측정하였다.

결과, 공간전하량은 전압인가시간이 길어짐에 따라 직선적으로 증가를 하고 온도가 높을 경우 온도가 낮을때보다 적다. 또, 전압인가시 광조사시간에 비례하여 증가하다가 장시간 조사시에는 포화의 경향을 나타내고, 인가전압 의존성은 광전류 의존성과 같은 경향을 나타내었다. 그림 6에 I_{p2} 의 인가전압 의존성을 나타내었다.

4. 결론

- 1) C-C간이 σ 본드로 결합하고 있는 고분자 재료의 E_g 는 8.5eV전후이다.
- 2) PMP, Teflon의 광전류는 인가전압 극성 의존성을 나타내었다.
- 3) PMP를 열처리하면 광전류의 인가전압 의존성이 열처리 하기 전과 다르다. 이 원인은 열처리에 의해 시료의 공간전하축적기구의 변화가 일어나기 때문이다.
- 4) 축적된 공간전하량은 전압인가시간에 비례

해서 증가하고, 장시간 광조사 영역에서는 포화된다. 동일조건인 경우, 온도가 높을수록 축적된 공간전하량의 양이 적다.

5. 참고문헌

- 1) Y.Takai, A.Kurachhi and M.Ieda, Photoconduction and Vacuum Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Poly (P-xylylene), J.Phys. D : Appl.Phys., Vol.15 917 (1982)
- 2) M.S.Yun, K.Yoshino, Y.Inuishi and M.Kawatsu, Photoconduction in Polytetrafluoroethylene Induced by Vacuum-Ultraviolet Light, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.21, 1592(1982)
- 3) K.J.Less and E.G.Wilson, Intrinsic Photoconduction and Photoemission in Polyethylene, J.Phys. C : Solid state Phys., Vol.6, 3110 (1973)